

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10255806 A

(43) Date of publication of application: 25.09.98

(51) Int. Cl

H01M 4/62
H01M 4/02
H01M 10/40

(21) Application number: 09053035

(22) Date of filing: 07.03.97

(71) Applicant: FUJITSU LTD

(72) Inventor: TAKAHASHI TORU
TAKEI FUMIO
YOSHIDA HIROAKI

(54) ELECTRODE AND BATTERY USING IT

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery in which a utilization factor of an active material inside an electrode is enhanced and capacity is increased by containing a high ion conductive epoxy resin in a binding agent in a process of arranging an electrode material containing an electrode active material and the binding agent on a current collecting electrode.

SOLUTION: A high ion conductive epoxy resin is contained in a binding agent in an electrode material, and a utilization factor of an active material existing inside an electrode is enhanced by its high ion conductivity. This epoxy resin has an epoxy group in a molecule, and has at least a single atomic group expressed by a formula I, a formula II, a formula III, a formula IV, a formula V or the like. In the formula, X represents CH and CH₂, and Y represents CH, CH₂ and phenyl, and Z represents CH₂ and phenyl. This binding agent is used by a quantity of existing about 0.5 to 30wt.% in the electrode material arranged on a current collecting electrode. A battery is constituted by using a positive electrode made of a positive electrode material and a current collecting electrode, a negative electrode made of a negative electrode material and a

current collecting electrode and electrolyte arranged between these both electrodes, as base materials.

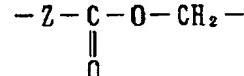
COPYRIGHT: (C)1998,JPO



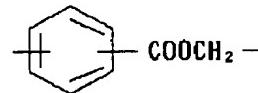
I



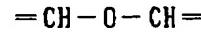
II



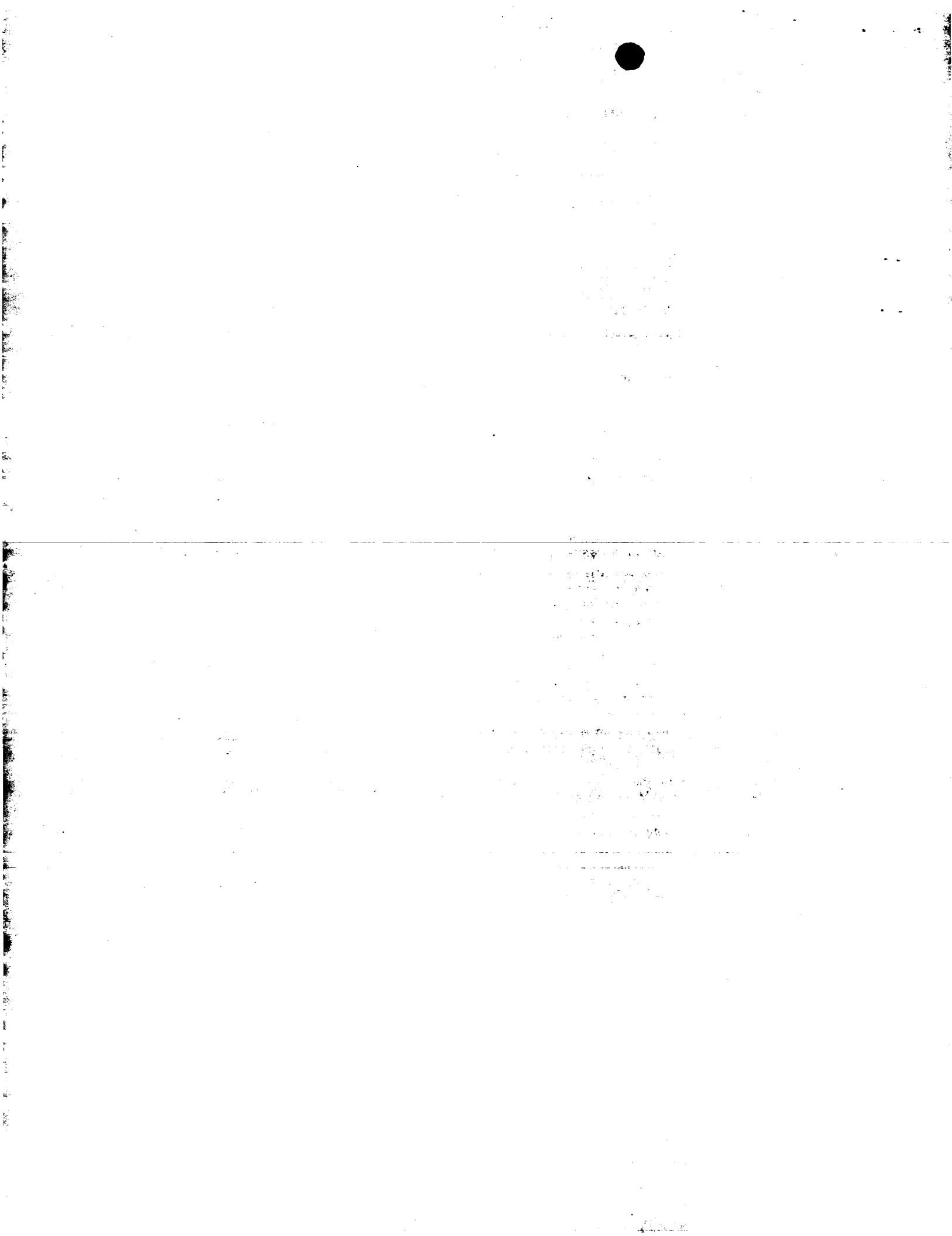
III



IV



V



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-255806

(43)公開日 平成10年(1998)9月25日

(51)Int.Cl.⁸

H 01 M 4/62
4/02
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/62
4/02
10/40

Z
Z
B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L (全 13 頁)

(21)出願番号

特願平9-53035

(22)出願日

平成9年(1997)3月7日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(72)発明者 ▲高▼横 橙

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(72)発明者 武井 文雄

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(72)発明者 吉田 宏章

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

(54)【発明の名称】電極及びそれを用いた電池

(57)【要約】

【課題】 電極内部の活物質の利用率を高めて電池容量の増大を可能にする結着材を用いた電極と、この電極を使用した電池を提供する。

【解決手段】 電極活物質及び結着材を含む電極材料を集電電極上に配置して構成された電極の結着材として高イオン導電性のエポキシ樹脂を含むものを使用するか、あるいは高イオン導電性のエポキシ樹脂を含む結着材を使用し且つ当該電極材料が電解液を含浸してゲル状を呈するようにする。

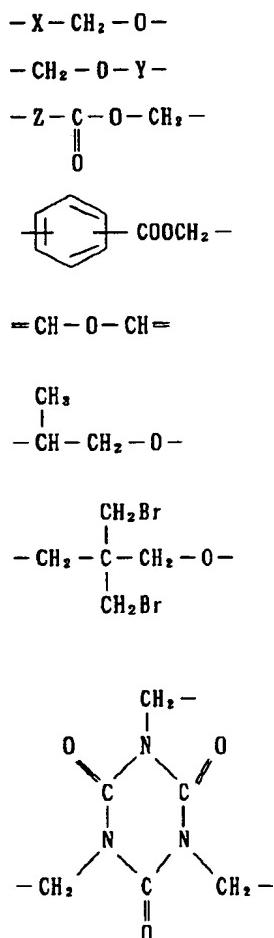
【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極活物質及び結着材を含む電極材料を集電電極上に配置して構成された電極であって、当該結着材が高イオン電導性のエポキシ樹脂を含むことを特徴とする電極。

【請求項2】 電極活物質及び結着材を含む電極材料を集電電極上に配置して構成された電極であって、当該結着材が高イオン電導性のエポキシ樹脂を含み、且つ、当該電極材料が電解液を含浸してゲル状を呈していることを特徴とする電極。

【請求項3】 前記エポキシ樹脂が、分子中にエポキシ基を有し且つ下記の式の原子団を少なくとも一つ有することを特徴とする、請求項1又は2記載の電極。

【化1】



(これらの式において、XはCH又はCH₂であり、YはCH、CH₂又はフェニル基であり、ZはCH₂又はフェニル基である)

【請求項4】 正極材料と集電電極から作られた正極、

負極材料と集電電極から作られた負極、及びこれらの正負両方の電極間に配置された電解質を基礎材料として構成された電池であって、正極と負極の一方又は両方として請求項1から3までののいずれか一つに記載の電極を用いたことを特徴とする電池。

【請求項5】 前記電解質として固体電解質を用いたことを特徴とする、請求項4記載の電池。

【請求項6】 前記電解質として有機電解液を含浸したゲル状高分子固体電解質を用いたことを特徴とする、請求項4又は5記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電極活物質を備えた電極、及びこの電極を用いた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、マイクロエレクトロニクス、とりわけ半導体素子製造技術の顕著な進歩により、大規模集積回路に代表される高度に集積化された高機能デバイスが実現されている。これを種々の装置の制御系に採用することにより、電子機器は飛躍的な小型化を達成し、各種産業のみならず、一般家庭における家電製品の小型化・多機能化にも大きく貢献している。

【0003】 上記の電子機器は概してコードレス化の方向に、すなわち自立した電源装置を有し、商用電源等に頼ることなく動作可能な方向に進んでいる。そのような自立した電源装置としては、一般的に電池が用いられており、そして装置全体の小型軽量化や装置の長時間オペレーションのために高性能な電池の開発が求められている。

【0004】 現在使用されている電池には、水系電解質を用いたマンガン乾電池、アルカリ乾電池、あるいはニッケルーカドミ二次電池などがあり、また非水系電解質を用いたリチウム二次電池、ニッケルー水素二次電池などがある。これらは、正負それぞれの集電電極上に正あるいは負極活物質を備えた正負それぞれの電極を対向させて、両極を電解質を介して接続することにより、正負両極の化学ボテンシャルの差に基づく電圧を発生し、そして両極を外部回路に接続することで電流を供給するものである。

【0005】 このような電池における正極は、従来、正極活物質、導電材及び結着材などから構成される電極材料を集電電極上に配置することにより得られる。結着材としては、水系電解質を用いた電池では、糊粉、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロビルセルロース、ポリビニルピロリドンなどが用いられ、また非水系電解質を用いた電池では、4-フッ化エチレン樹脂ディスバージョン(新しい電池技術のはなし、工業調査会、1993年)などが用いられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】各種電池において従来から用いられている結着材は、どれもイオン電導性が乏しく、電極内へのイオンの移動が制限されている。そのため、電極内部に混在する活物質はほとんど活用できていない。従って、電池の容量の増大を図るために、電極内部の活物質の利用率を高める必要がある。

【0007】本発明は、このような問題に鑑み、電極内部の活物質の利用率を高めて電池容量の増大を可能にする結着材を用いた電極の提供を目的とし、併せて、このような電極を使用した電池を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の電極は、一つの側面においては、電極活物質及び結着材を含む電極材料を集電電極上に配置して構成された電極であって、当該結着材が高イオン電導性のエポキシ樹脂を含むことを特徴とする。

【0009】もう一つの側面において、本発明の電極は、電極活物質及び結着材を含む電極材料を集電電極上に配置して構成された電極であって、当該結着材が高イオン電導性のエポキシ樹脂を含み、且つ、当該電極材料が電解液を含浸してゲル状を呈していることを特徴とする。

【0010】本発明の電池は、正極材料と集電電極から作られた正極、負極材料と集電電極から作られた負極、及びこれらの正負両方の電極間に配置された電解質を基礎材料として構成された電池であって、正極と負極の一方又は両方として上記のいずれかの電極を使用していることを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明における電極材料は、少なくとも電極活物質及び結着材を含み、あるいは電極活物質、結着材及び電解液を含む。また、必要に応じて、ど

ちらの電極材料の場合にも導電材料を更に含むことができる。

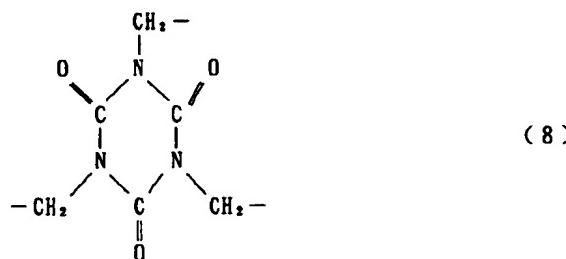
【0012】正極活物質としては、粉末状、纖維状などの形態のものを、特に限定されることなく用いることができる。代表的な正極活物質としては、Co酸化物、Li-Co酸化物、Li-Ni-Co酸化物、V酸化物、Li-V酸化物、Mn酸化物、Li-Mn酸化物などの無機物質や、ポリアニリン、ポリアニリン誘導体、ポリピロール、ポリピロール誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリアセン誘導体、ポリバラフェニレン誘導体などの有機導電性高分子正極活物質を挙げることができる。本発明における正極活物質は、これらに限定されることなく、公知の正極活物質のうちのいずれを使用してもよい。また、正極活物質としては、単一の物質を単独で使用してもよく、あるいは複数の物質を複合化して用いてもよい。

【0013】負極活物質としては、金属リチウム、リチウムアルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-ガリウム合金、Li-Fe酸化物、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレンビニレン、気相成長炭素纖維、ピッチ系カーボン、ポリアクリロニトリル系炭素纖維などのリチウム吸蔵合金、有機材料及びカーボン材料などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0014】本発明における結着材は、端的に言えば高イオン電導性を備えたエポキシ樹脂を含み、その高いイオン電導性のために電極内部に存在する活物質の利用率を高めることができるものである。より具体的に言えば、本発明の結着材におけるエポキシ樹脂は、分子中にエポキシ基を有し且つ下記の式(1)～(8)の構造の原子団を少なくとも一つ有するエポキシ樹脂である。

【0015】

【化2】



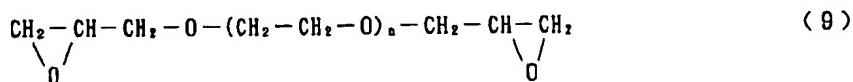
【0016】これらの式において、XはCH又はCH₂であり、YはCH、CH₂又はフェニル基であり、ZはCH₂又はフェニル基である。

【0017】このようなエポキシ樹脂の代表例として、下記のものを挙げることができる。本発明では、これら

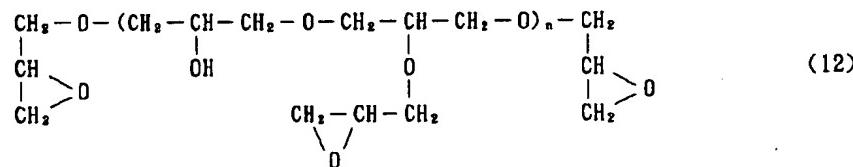
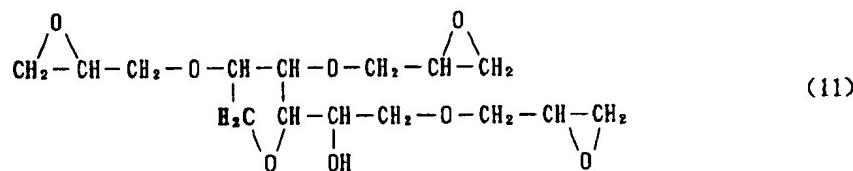
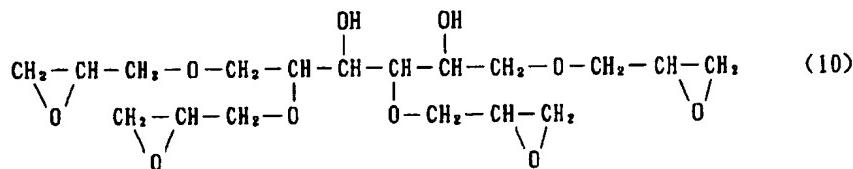
の代表的エポキシ樹脂に限らず、これら以外のものももちろん使用することができ、そしてエポキシ樹脂は単独で用いても複合化して用いてよい。

【0018】

【化3】



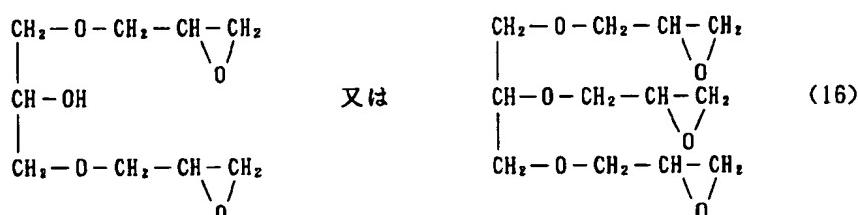
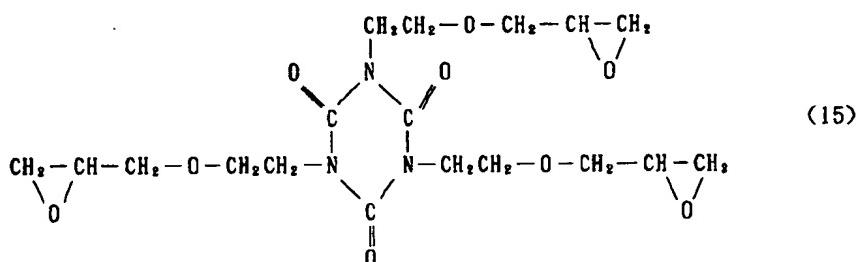
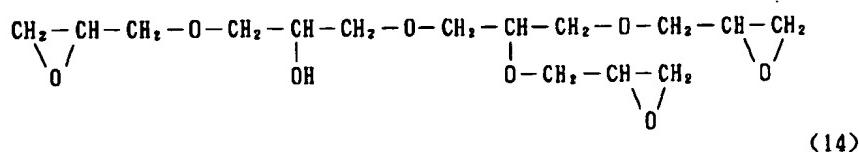
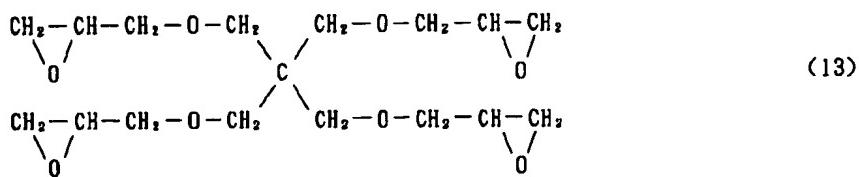
(nは1～50の整数)



(nは1～10の整数)

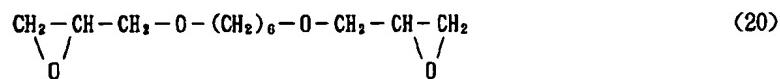
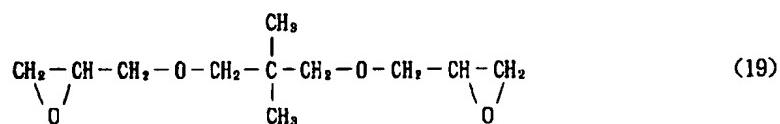
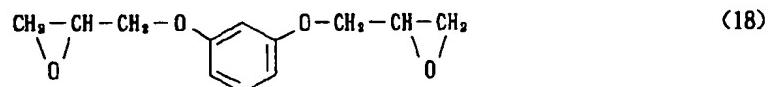
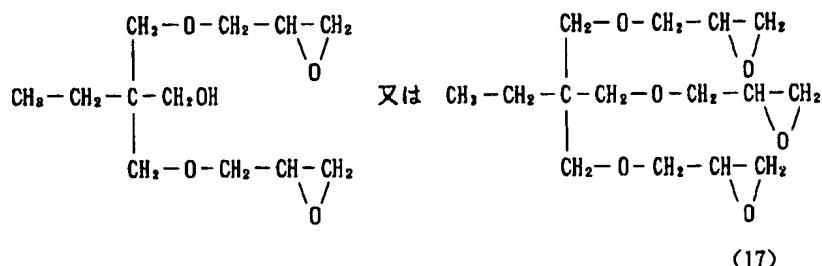
【0019】

【化4】



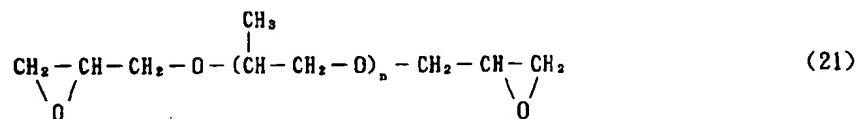
[0020]

〔化5〕

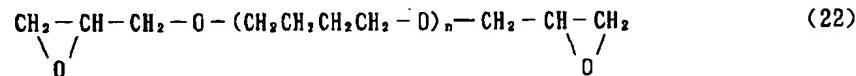


【0021】

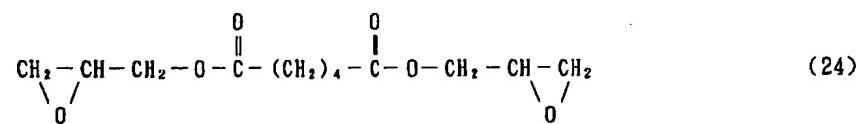
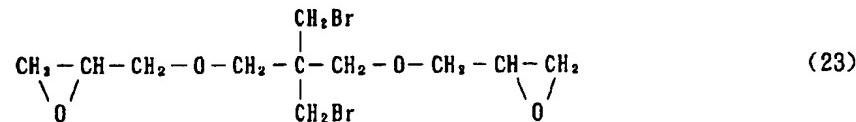
* * 【化6】



(nは1～100の整数)

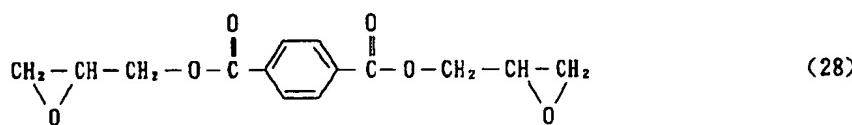
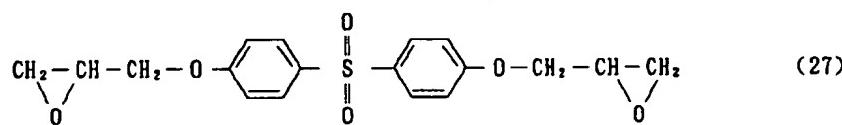
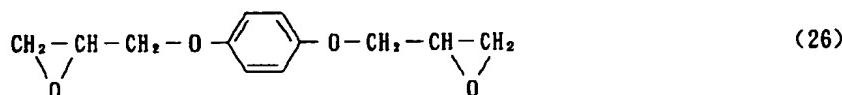


(nは1～50の整数)



【0022】

* * 【化7】



【0023】本発明の結着材は、集電電極上に配置された電極材料中に0.5～30重量%の結着材が存在する量で使用される。この結着材添加量は、電極材料を集電電極上に塗布する際に使用されそして塗布後に除去される溶媒（後述）を除いた固体分（電極活性質、結着材、及びゲル状電極とするため電解液を含浸させた場合はその電解液を含む）の量を基にした割合に相当する。結着材添加量が0.1重量%に満たない場合には、電極活性質等を結合するという結着材の機能が十分に果たされず、30重量%を超えると、電極活性質の量が相対的に少なくて電池が機能しにくくなる。結着材添加量は好ましくは1～10重量%である。

【0024】本発明の結着材には、必要に応じて、エポキシ基を反応させる架橋剤を添加することもできる。本発明において架橋剤として好適に用いられるものの例を挙げると、アミン類、酸無水物類、ポリアミド樹脂等である。アミン類としては、例えば、鎖状脂肪族ポリアミン、環状脂肪族ポリアミン、脂肪芳香族アミン、また芳香族アミンを使用することができる。酸無水物としては、芳香族酸無水物、環状脂肪族酸無水物、脂肪族酸無水物、ハロゲン化酸無水物等を用いることができる。

【0025】本発明の電極材料において任意成分として導電材料を用いる場合には、その導電材料はアセチレンブラック、カーボンブラック、コークス、グラファイト、銀、あるいは有機導電性高分子などの、電子伝導性

を備えた公知の導電性材料でよい。

【0026】ゲル状電極を形成するのに用いる電解液は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,2-ジオキソラン、アセトニトリル、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、二トロメタン、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキソゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンスルトンなどの液状の非プロトン性有機化合物でよく、これらを単独あるいは混合液として用いることができる。また、必要に応じて、ゲル状電極の導電性を保つために支持電解質を添加してもよい。支持電解質としては、例えばリチウム塩、ナトリウム塩などのアルカリ金属塩、あるいはアルカリ土類金属塩、アルミニウム塩などを挙げることができる。

【0027】本発明における集電電極としては、構成された電極及び電池において化学変化を起さず、機械的強度に優れた任意の電子伝導体を使用することができる。例えば、銅、ニッケル、鉄、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、亜鉛、マグネシウムなどが挙げられる。また、集電電極上に電極材料を配置する前に、集電電極表面に形成された酸化膜を除去する目的でその表面

をエッティングしてもよい。

【0028】本発明の電極を用いて電池を構成する際に正極と負極との間に介在させる電解質は、電解液及び支持電解質塩からなる。電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、アーブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 2-ジオキソラン、アセトニトリル、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、二トロメタン、リン酸トリエステル、トリメトキシメタノン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサソリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、エチルエーテル、1, 3-ブロバンスルトンなどの液状非プロトン性有機液体化合物を用いることができる。これらは、ゲル状電極を形成するのに用いられる電解液と同様の化合物である。これらを電解質として用いる場合にも、やはりこれらを単独あるいは混合液として使用することができる。また、支持電解質塩としては、例えばリチウム塩、ナトリウム塩などのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アルミニウム塩などが挙げられるが、これらに限定されることはない。

【0029】しかし、上記のように溶媒に塩類を混合した液状電解質を用いた電池は、その電池を使用する機器を漏液により汚染したりあるいは損傷したりするなどの問題を生じることがある。そこで、正負両極間に配置する電解質として固体電解質を用いた電池が開発されている（特開平6-140052号公報）。固体電解質を用いれば、従来の電池の場合のように液状の電解質物質を封入するための強度のある外装体を必要とせず、軽量で柔軟性に優れた電池を提供することが可能である。本発明の電池における電解質としては、特にそのような固体電解質が適している。

【0030】固体電解質は、無機固体電解質と有機固体電解質に大別される。無機固体電解質としては、リチウムの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などが多く知られている。中でも、Li₃N, LiI, Li₅NI₂, Li₂SiS₃、硫化リン化合物などが特に有効である。有機固体電解質としては、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンオキサイド誘導体、ポリエチレンオキサイド誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体、ポリプロピレンオキサイド誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、リン酸エステルポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリアクロロニトリル誘導体、ポリアクリロニトリル誘導体を含むポリマー、ポリエチレンオキサイドモノアクリレートとポリエチレンオキサイドジアクリレートからなる化合物、あるいはこれらの有機固体電解質の混合物が有効である。これらの固*

* 体電解質は、上記の液状電解質と混合して用いることも可能である。また、無機と有機の両方の固体電解質を併用してもよい。なお、これらの固体電解質のうち、有機電解質を含浸したゲル状高分子の固体電解質は、それ以外のものに比べイオン導電率が高いため、ゲル状高分子固体電解質を用いた電池は、放電特性が優れている。本発明の電池における電解質としては、固体電解質のうち特にゲル状高分子固体電解質が適している。

【0031】本発明の電池においては、正極及び負極が短絡しないように、電解質中にセパレータを挿入してもよい。セパレータは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持つ、絶縁性の薄膜である。一般には、耐有機溶媒性と疎水性からポリプロピレンなどオレフィン系の不織布やガラス繊維などがセパレータとして用いられている。また、最近では、放電や充放電特性を改良したセパレータも提案されている。セパレータの使用は電池の分野で周知のことであり、ここでこれ以上詳しく述べるには及ばない。

【0032】図1に、本発明の電池を模式的に示す。この図において、1は正極材料、2は電解質、3は負極材料、4は正極側集電電極、5は負極側集電電極であり、6は外装体である。なお、この図には上記のセパレータは示されていない。

【0033】

【実施例】次に、本発明の実施例を説明する。言うまでもなく、これらの実施例は本発明を例示するものであって、本発明を限定しようとするものではない。なお、以下の各例で使用する部数は全て重量部数である。

【0034】【実施例1】ステンレス箔（SUS304、厚さ30μm）を、アセトン中で超音波洗浄し、次いでエッティング液（HCl 200部、H₃PO₄ 30部）に5分間浸し、エッティング処理を行った。エッティング処理後、ステンレス箔を水洗し、40℃で30分間加熱乾燥し、これを正極集電電極とした。LiCO₂粉末95部、上記の構造式(9)で表されるエポキシ樹脂（ただし式中のn=1）5部、アセチレンブラック5部、ジアミノジフェニルメタン0.625部、及びプロピレンカーボネート50部を混合し、これを正極材料塗布液とし、この塗布液を前記正極集電電極上に塗布して150℃で30分間真空乾燥を行い、膜厚100μmの正極を得た。

【0035】次に、下記の構造式(29)で示されるポリエチレングリコールモノアクリレート（ただし、式中のn=9）50部、

【0036】

【化8】



【0037】下記の構造式(30)で示されるポリエチレンゴリコールジアクリレート(ただし、式中のn=2
0)O.1部。



【0039】リボフラビン0.01部、過酸化ベンゾイル0.01部、及びプロピレンカーボネートの四沸化ほう酸リチウム1mol/1溶液50部を混合した電解質溶液を、正極上に塗布し、紫外線を1mJ/cm²・sのエネルギー密度で3分間照射して、膜厚300μmの電解質を形成した。

【0040】次に、負極電極集電体としたステンレス箔(SUS304、厚さ30μm)上に金属リチウム(厚さ30μm)を圧着したものを負極として、先に作製した電解質上に積層し、アルミラミネートにより真空封止して、実施例1の電池を得た。

【0041】【実施例2】実施例1の正極を作製する際における150℃で30分間の真空乾燥を、100℃で30分間の常圧乾燥とし、ゲル状正極を作製した以外、実施例1と同様にして実施例2の電池を作製した。

【0042】【実施例3】実施例1における構造式
(9)のエポキシ樹脂を、構造式(10)のエポキシ樹脂とした以外、実施例1と同様にして実施例3の電池を作製した。

【0043】【実施例4】実施例2における構造式
(9)のエポキシ樹脂を、構造式(10)のエポキシ樹脂とした以外、実施例2と同様にして実施例4の電池を作製した。

【0044】【実施例5】実施例1における構造式
(9)のエポキシ樹脂を、構造式(11)のエポキシ樹脂とした以外、実施例1と同様にして実施例5の電池を作製した。

【0045】【実施例6】実施例2における構造式
(9)のエポキシ樹脂を、構造式(11)のエポキシ樹脂とした以外、実施例2と同様にして実施例6の電池を作製した。

【0046】【実施例7】実施例1における構造式
(9)のエポキシ樹脂を、構造式(12)のエポキシ樹脂(ただし式中のn=2)とした以外、実施例1と同様にして実施例7の電池を作製した。

【0047】【実施例8】実施例2における構造式
(9)のエポキシ樹脂を、構造式(12)のエポキシ樹脂(ただし式中のn=2)とした以外、実施例2と同様にして実施例8の電池を作製した。

【0048】【実施例9】実施例1における構造式
(9)のエポキシ樹脂を、構造式(13)のエポキシ樹脂とした以外、実施例1と同様にして実施例9の電池を作製した。

【0049】【実施例10】実施例2における構造式

* 【0038】
【化9】

*

(9)のエポキシ樹脂を、構造式(13)のエポキシ樹脂とした以外、実施例2と同様にして実施例10の電池を作製した。

10 【0050】【実施例11】実施例1における構造式
(9)のエポキシ樹脂を、構造式(14)のエポキシ樹脂とした以外、実施例1と同様にして実施例11の電池を作製した。

【0051】【実施例12】実施例2における構造式
(9)のエポキシ樹脂を、構造式(14)のエポキシ樹脂とした以外、実施例2と同様にして実施例12の電池を作製した。

【0052】【実施例13】実施例1における構造式
(9)のエポキシ樹脂を、構造式(15)のエポキシ樹脂とした以外、実施例1と同様にして実施例13の電池を作製した。

【0053】【実施例14】実施例2における構造式
(9)のエポキシ樹脂を、構造式(15)のエポキシ樹脂とした以外、実施例2と同様にして実施例14の電池を作製した。

【0054】【実施例15】実施例1における構造式
(9)のエポキシ樹脂を、構造式(16)のエポキシ樹脂とした以外、実施例1と同様にして実施例15の電池を作製した。

30 【0055】【実施例16】実施例2における構造式
(9)のエポキシ樹脂を、構造式(16)のエポキシ樹脂とした以外、実施例2と同様にして実施例16の電池を作製した。

【0056】【実施例17】実施例1における構造式
(9)のエポキシ樹脂を、構造式(17)のエポキシ樹脂とした以外、実施例1と同様にして実施例17の電池を作製した。

40 【0057】【実施例18】実施例2における構造式
(9)のエポキシ樹脂を、構造式(17)のエポキシ樹脂とした以外、実施例2と同様にして実施例18の電池を作製した。

【0058】【実施例19】実施例1における構造式
(9)のエポキシ樹脂を、構造式(18)のエポキシ樹脂とした以外、実施例1と同様にして実施例19の電池を作製した。

【0059】【実施例20】実施例2における構造式
(9)のエポキシ樹脂を、構造式(18)のエポキシ樹脂とした以外、実施例2と同様にして実施例20の電池を作製した。

50 【0060】【実施例21】実施例1における構造式

(9) のエポキシ樹脂を、構造式 (19) のエポキシ樹脂とした以外、実施例 1 と同様にして実施例 21 の電池を作製した。

【0061】 [実施例 22] 実施例 2 における構造式 (9) のエポキシ樹脂を、構造式 (19) のエポキシ樹脂とした以外、実施例 2 と同様にして実施例 22 の電池を作製した。

【0062】 [実施例 23] 実施例 1 における構造式 (9) のエポキシ樹脂を、構造式 (20) のエポキシ樹脂とした以外、実施例 1 と同様にして実施例 23 の電池を作製した。

【0063】 [実施例 24] 実施例 2 における構造式 (9) のエポキシ樹脂を、構造式 (20) のエポキシ樹脂とした以外、実施例 2 と同様にして実施例 24 の電池を作製した。

【0064】 [実施例 25] 実施例 1 における構造式 (9) のエポキシ樹脂を、構造式 (21) のエポキシ樹脂 (ただし式中の $n=1$) とした以外、実施例 1 と同様にして実施例 25 の電池を作製した。

【0065】 [実施例 26] 実施例 2 における構造式 (9) のエポキシ樹脂を、構造式 (21) のエポキシ樹脂 (ただし式中の $n=1$) とした以外、実施例 2 と同様にして実施例 26 の電池を作製した。

【0066】 [実施例 27] 実施例 1 における構造式 (9) のエポキシ樹脂を、構造式 (22) のエポキシ樹脂 (ただし式中の $n=1$) とした以外、実施例 1 と同様にして実施例 27 の電池を作製した。

【0067】 [実施例 28] 実施例 2 における構造式 (9) のエポキシ樹脂を、構造式 (22) のエポキシ樹脂 (ただし式中の $n=1$) とした以外、実施例 2 と同様にして実施例 28 の電池を作製した。

【0068】 [実施例 29] 実施例 1 における構造式 (9) のエポキシ樹脂を、構造式 (23) のエポキシ樹脂とした以外、実施例 1 と同様にして実施例 29 の電池を作製した。

【0069】 [実施例 30] 実施例 2 における構造式 (9) のエポキシ樹脂を、構造式 (23) のエポキシ樹脂とした以外、実施例 2 と同様にして実施例 30 の電池を作製した。

【0070】 [実施例 31] 実施例 1 における構造式 (9) のエポキシ樹脂を、構造式 (24) のエポキシ樹脂とした以外、実施例 1 と同様にして実施例 31 の電池を作製した。

【0071】 [実施例 32] 実施例 2 における構造式 (9) のエポキシ樹脂を、構造式 (24) のエポキシ樹脂とした以外、実施例 2 と同様にして実施例 32 の電池を作製した。

【0072】 [実施例 33] 実施例 1 における構造式 (9) のエポキシ樹脂を、構造式 (25) のエポキシ樹脂とした以外、実施例 1 と同様にして実施例 33 の電池

を作製した。

【0073】 [実施例 34] 実施例 2 における構造式 (9) のエポキシ樹脂を、構造式 (25) のエポキシ樹脂とした以外、実施例 2 と同様にして実施例 34 の電池を作製した。

【0074】 [実施例 35] 実施例 1 における構造式 (9) のエポキシ樹脂を、構造式 (26) のエポキシ樹脂とした以外、実施例 1 と同様にして実施例 35 の電池を作製した。

【0075】 [実施例 36] 実施例 2 における構造式 (9) のエポキシ樹脂を、構造式 (26) のエポキシ樹脂とした以外、実施例 2 と同様にして実施例 36 の電池を作製した。

【0076】 [実施例 37] 実施例 1 における構造式 (9) のエポキシ樹脂を、構造式 (27) のエポキシ樹脂とした以外、実施例 1 と同様にして実施例 37 の電池を作製した。

【0077】 [実施例 38] 実施例 2 における構造式 (9) のエポキシ樹脂を、構造式 (27) のエポキシ樹脂とした以外、実施例 2 と同様にして実施例 38 の電池を作製した。

【0078】 [実施例 39] 実施例 1 における構造式 (9) のエポキシ樹脂を、構造式 (28) のエポキシ樹脂とした以外、実施例 1 と同様にして実施例 39 の電池を作製した。

【0079】 [実施例 40] 実施例 2 における構造式 (9) のエポキシ樹脂を、構造式 (28) のエポキシ樹脂とした以外、実施例 2 と同様にして実施例 40 の電池を作製した。

【0080】 [比較例 1] 実施例 1 における正極材料塗布液の組成を、LiCoO₂ 粉末 95 部、4 弗化エチレン樹脂ディスバージョン 5 部、アセチレンブラック 5 部、カルボキシメチルセルロース 1 部、n-メチル-2-ピロリドン 50 部とした以外、実施例 1 と同様にして、比較例 1 の電池を作製した。

【0081】 [比較例 2] 実施例 2 における正極材料塗布液の組成を、LiCoO₂ 粉末 95 部、4 弗化エチレン樹脂ディスバージョン 5 部、アセチレンブラック 5 部、カルボキシメチルセルロース 1 部、プロピレンカーボネート 50 部とした以外、実施例 2 と同様にして、比較例 2 の電池を作製した。

【0082】 実施例及び比較例で作製した各電池の特性を評価するために、充放電特性評価を行った。評価条件は、充電及び放電電流を 0.1 mA/cm² とし、最大終止電圧を 4.3 V、最小終止電圧を 2.0 V として、測定を行った。

【0083】 表 1 に実施例及び比較例の各電池の放電容量を示す。ただし、放電容量は、放電時間 (h) と放電電流 (ここでは 0.1 mA/cm²) との積である。

【0084】

【表1】

表 1

実施例および比較例の各電池の放電容量

電池	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
放電容量 (mA・h/cm ²)	0.58	1.52	0.40	1.00	0.31	0.87
電池	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
放電容量 (mA・h/cm ²)	0.38	0.97	0.41	1.01	0.29	0.67
電池	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
放電容量 (mA・h/cm ²)	0.33	0.95	0.27	0.77	0.34	0.72
電池	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
放電容量 (mA・h/cm ²)	0.46	1.12	0.31	0.62	0.32	0.61
電池	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
放電容量 (mA・h/cm ²)	0.28	0.80	0.24	0.28	0.29	0.67
電池	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36
放電容量 (mA・h/cm ²)	0.31	0.67	0.36	0.79	0.35	0.70
電池	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	比較例1	比較例2
放電容量 (mA・h/cm ²)	0.35	0.89	0.33	0.84	0.15	—

【0085】表1より、実施例で作製した電池は、比較例の電池に比べ、放電容量が大きく、結着材に構造式(9)のエポキシ樹脂を用いた実施例1の放電容量は、4弗化工チレン樹脂ディスバージョンを用いた比較例1に比べ、約4倍大きく、他のエポキシ樹脂を用いた場合(実施例3、5、7、9、11、13、15、17、19、21、23、25、27、29、31、33、35、37、39)でも、2~4倍放電容量が大きかった。これは、本発明においては結着材のイオン電導性が向上していることに加えて、従来の結着材では、活物質及び導電材が結着材の中に埋もれてしまい、電極表面は平坦であるのに対し、本発明に従って特定のエポキシ樹脂を用いることにより、活物質及び導電材がエポキシ樹脂の官能基により互いに集電電極上に接着され、電極表面が凹凸の大きい電極が形成することができ、そのため、見かけの面積より、凹凸の分、実表面面積が大きくなり、電極中の活物質の利用率が高くなつたためと考えられる。

【0086】また、電解液を含浸させたゲル状正極を用いた電池(実施例2、4、6、8、10、12、14、

16、18、20、22、24、26、28、30、32、34、36、38、40)は、ゲル状でない電極(実施例1、3、5、7、9、11、13、15、17、19、21、23、25、27、29、31、33、35、37、39)に比べ、放電容量が約2~3倍大きかった。これは、電極に電解液を含浸させることにより、正極内のイオン電導性が更に向上升し、正極内の活物質の利用率が更に高くなつたためと考えられる。なお、比較例2においては正極がゲル化せず、そのため正極を形成することができなかつた。

【0087】

【発明の効果】以上示したように、本発明によれば、電極活物質及び結着材を含む電極において結着材として特定のエポキシ樹脂を用いることにより、電極内部の活物質の利用率が高まり、この電極を用いた電池は優れた充放電特性を得ることができる。また、電解質に固体電解質、特にゲル状高分子固体電解質を用いることにより、充放電特性に優れ、且つ漏液のない電池が得られる。

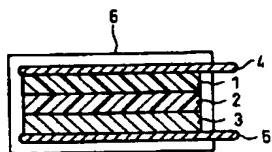
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電池を説明する図である。

【符号の説明】
1…正極材料
2…電解質
3…負極材料

4…正極側集電電極
5…負極側集電電極
6…外装体

【図1】



THIS PAGE BLANK (USPTO)